

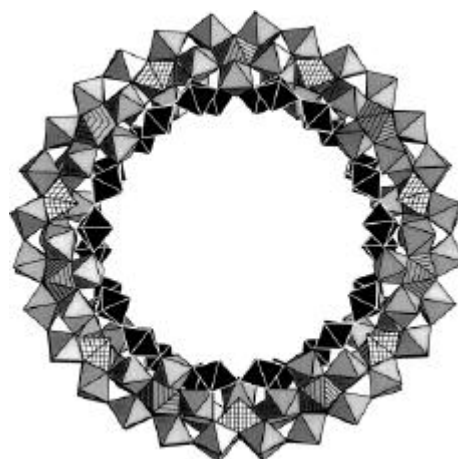
2P021

巨大リング状 Mo クラスタへの両親媒性の付加と LB 膜の作製

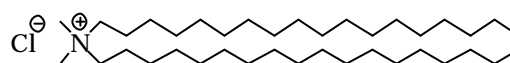
(北大院環境¹・北大電子研²・北大工 VBL³・CREST⁴・グラスゴー大⁵)

神玲奈¹ , 今井宏之^{2,3} , 野呂真一郎^{1,2} 芥川智行^{1,2,4} , 中村貴義^{1,2,4} , Leroy Cronin⁵

【序】モリブデンブルーは六価のモリブデンを酸性水溶液中で還元することにより得られ、その溶液は鮮やかな青色を示す。1995 年、MüllerらはモリブデンブルーのX線結晶構造解析にはじめて成功し、五価と六価の Mo 原子が酸素によって架橋されて形成する混合原子価 POM(polyoxometalate)クラスターであることを明らかにした。モリブデンクラスターの構造や性質は合成条件によって様々に変化し、近年、球状の Mo₁₃₂ やリング状の Mo₁₅₄ といった巨大クラスターの結晶構造が報告され、その特異な分子構造からナノデバイスへの応用が期待されている。デバイスの作製にはクラスターの自己凝集能を利用した基板表面での配列制御が不可欠である。そこで POM クラスタを長鎖有機分子と複合化することにより、両親媒性を付加し、ウェット法による薄膜化を試みた。



Mo₁₅₄ クラスタ



DODA+Cl⁻

本研究では、巨大リング状モリブデンクラスター **1** (Na₁₅[Mo₁₂₆Mo₂₈O₄₆₂H₁₄(H₂O)₇₀]_{0.5}[Mo₁₂₄Mo₂₈O₄₅₇H₁₄(H₂O)₆₈]_{0.5}·400H₂O)¹⁾ を出発原料として、疎水性長鎖有機分子である dimethyldioctadecylammonium (DODA)を用いて両親媒性 POM クラスタ(DODA)_xMo₁₅₄(**2**)を合成し、薄膜形成を試みた。

【実験】出発原料であるクラスター **1** の合成は文献に従って行い、カチオン交換により **2** を得た。**1** は水に対して高い溶解性を示すのに対し、両親媒性を持つ **2** はクロロホルムなどの有機溶媒に対し高い溶解性を示した。**2** のクロロホルム溶液(0.025 mM)を、気-液界面上に展開して -A 曲線の測定を行った。下層水には超純水を使用し、

水温は 18.0 に設定した。

【結果と考察】**1** および **2** の IR スペクトル(KBr ペレット)を図 1 に示す。化合物 **2** は原料のクラスター**1** には見られなかった 2900 cm^{-1} 付近のアルキル鎖由来の吸収を示し、DODA の存在が確認された。さらに、低波数側のクラスター由来の吸収が原料と一致することからクラスターの構造が保持されていると考えられる。また **1** に対して加えた DODA+Cl⁻の混合比に関わらず、**2** は常に約 30 当量の DODA を含むことが元素分析の結果から明らかになった。クラスター**1** に含まれる 15 個の Na⁺と 14 個の H⁺が DODA+カチオンとイオン交換することで DODA-POM 複合構造が形成したものと考えられる。クラスター**2** の π -A 曲線を図 2 に示す。約 30 nm^2 に表面圧の立ち上がりをもつ水面上単分子膜の形成が確認された。同一条件で測定した DODA+Cl⁻の分子占有面積の立ち上がりが約 0.9 nm^2 であることから、POM 一分子あたり、30 分子の DODA が水面上単分子膜の形成に寄与していると考え、 30 nm^2 は妥当的な値である。当日は、化合物 **2** に様々なウエット法 (LB 法・キャスト法・スピノート法) を適用することで得られた固体基板上での薄膜構造についても併せて報告する。

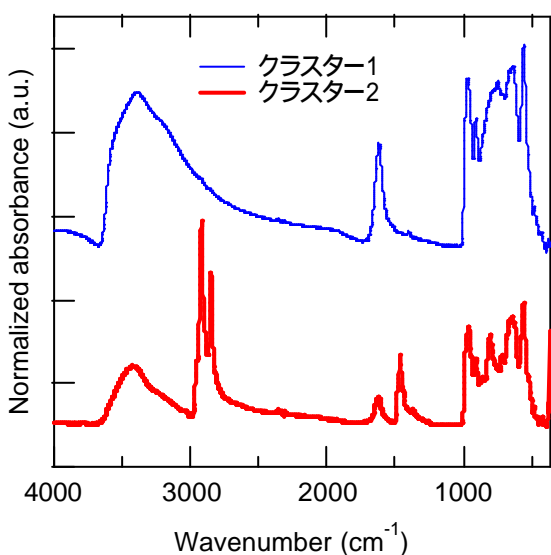


図 1 クラスタ**1** とクラスタ**2** の IR スペクトル

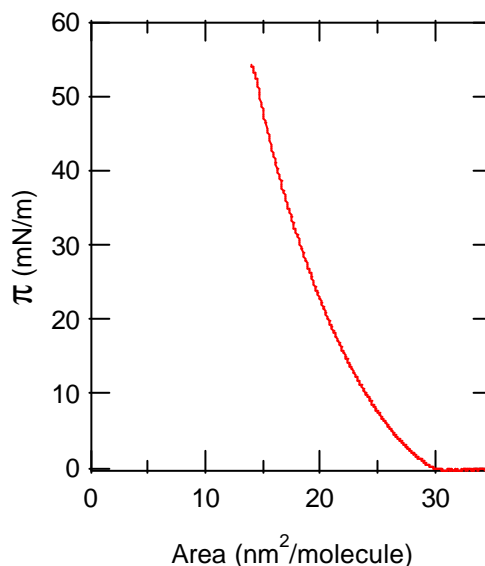


図 2 **2** の π -A 曲線